

MEMBRANES DE CONDUCTION ELECTRONIQUE ET OXYGENE IONIQUE
COMPRENANT UNE COUCHE D'OXYDE MIXTE DE VANADIUM
ET DE MAGNESIUM.

5 L'invention concerne des membranes possédant des propriétés de conduction d'électrons et d'ions oxygène, leur procédé de préparation et leurs utilisations, notamment pour la déshydrogénation oxydante d'alcanes en alcènes.

Les procédés de déshydrogénation oxydante permettant la conversion des composés organiques saturés en composés insaturés sont bien connus. De
10 nombreux efforts visant à améliorer de tels procédés ont été développés ces dernières années afin d'augmenter notamment les taux de conversion et la sélectivité vis-à-vis des produits désirés.

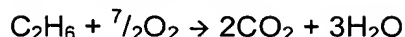
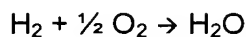
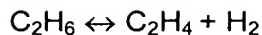
L'éthylène est produit industriellement par craquage thermique de l'éthane, généralement en présence de vapeur d'eau, lequel consiste en une pyrogénéation
15 de l'éthane à des températures élevées de l'ordre de 850°C. A l'heure actuelle, le taux de sélectivité en éthylène obtenu selon ce procédé n'excède pas 80 %, et le rendement en éthylène est de l'ordre de 60%. Bien qu'une augmentation de la température permette d'atteindre des taux de conversion supérieurs, cette élévation induit cependant une diminution de la sélectivité en favorisant la
20 formation de produits secondaires et leur décomposition sous forme de coke. Or le dépôt de coke sur les parois des tuyaux de l'installation induit principalement deux effets néfastes : d'une part, il entraîne des chutes de pression à travers les tuyaux de l'installation et d'autre part il oppose une résistance au transfert de chaleur vers le fluide d'hydrocarbure.

25 La formation de coke constitue l'un des principaux facteurs limitant des opérations de craquage.

Pour tenter de pallier cette limitation, des procédés de déshydrogénation oxydante de l'éthane sont développés.

On distingue essentiellement deux types de procédé de déshydrogénation
30 oxydante : les procédés catalytiques utilisant des lits de catalyseurs et ceux utilisant des membranes de conduction mixte.

Les principales réactions mises en jeu dans le procédé catalytique sont les suivantes :



5

Des catalyseurs permettant d'atteindre des rendements de transformation d'éthane en éthylène de l'ordre de 45-50 % à des températures notamment inférieures à 700°C ont récemment été décrits.

Ainsi, Thorsteinson et al. (*J. Catal.*, 52, 1978, 116) ont obtenu un rendement
10 en éthylène de 25 % avec une sélectivité de 90 % en utilisant le catalyseur MoVNbTeOx à 350°C.

Des rendements supérieurs compris entre 44 et 50% ont aussi été rapportés par Ji et Liu et al. (L. Ji, J. Liu, *Chem. Commun.*, 1996, 1203) and Velle et al. (O.J. Velle, A. Andersen, K.-J. Jens, *Catal. Today*, 6 (1990) 567) avec les
15 catalyseurs La/CaO, Li/La/CaO et SrCe_{0,5}Yb_{0,5}O_{2,75} dans un réacteur à lit fixe, mais à des températures de l'ordre de 600-700°C.

Cependant, pour obtenir un tel rendement, il est nécessaire d'opérer sous atmosphère enrichie en oxygène, ce qui induit une augmentation des coûts opérationnels.

20 De façon générale, s'ils permettent de résoudre le problème de formation de coke, les procédés catalytiques de déshydrogénation oxydante sont néanmoins difficilement exploitable industriellement à l'heure actuelle. Ils présentent en effet un certain nombre d'inconvénients, dont notamment des rendements inférieurs à ceux obtenus par les procédés commerciaux, la
25 consommation de l'hydrogène produit, la formation de produits secondaires oxygénés, le caractère inflammable du mélange réactionnel, la nécessité d'enrichissement en oxygène et les coût qui en découlent.

Les procédés de déshydrogénation oxydante sélective d'éthane en éthylène utilisant des membranes denses de conduction d'ions oxygène se révèlent
30 beaucoup plus prometteurs.

Des membranes denses de conduction sont des membranes capables de transporter sélectivement des ions oxygène à des températures généralement supérieures à 600°C, le plus souvent comprises entre 700°C et 1200°C.

Parmi les membranes denses de conduction d'oxygène, on distingue notamment les membranes composées d'électrolyte solide, de type ionique et les membranes de conduction mixte ionique-électronique à base d'oxydes multimétalliques.

5 Les membranes formées d'électrolyte solide sont composées d'oxydes inorganiques, typiquement d'oxydes de calcium ou de zirconium stabilisés par l'yttrium (YSZ), et possèdent généralement une structure perovskite ou fluorite.

Ces membranes de type ionique ne transportent que des ions oxygène et nécessitent l'application d'un champ électrique extérieur pour maintenir un flux
10 d'électron à travers la membrane et ainsi le processus d'ionisation-désionisation.

Les membranes de conduction mixte ionique-électronique, notamment les membranes monophasiques constituées d'oxydes multimétalliques, sont en revanche capables de transporter à la fois des ions oxygène et des électrons sans qu'il soit nécessaire d'appliquer un champ électrique extérieur.

15 La force motrice permettant le transport de l'oxygène dans les membranes de conduction mixte se fonde sur une différence de pression partielle de O_2 appliquée de part et d'autre la membrane. De par sa structure non poreuse, la membrane empêche toute molécule de gaz de traverser directement. Seuls les ions oxygène peuvent migrer sélectivement. La dissociation et l'ionisation de
20 l'oxygène se produit au contact de la surface où la pression partielle est la plus élevée (cathode), par capture d'électrons. Le flux de charges des ions oxygène O^{2-} est compensé par un flux simultané d'électrons dans le sens opposé. Lorsque les ions oxygènes atteignent le côté de faible pression partielle d'oxygène, soit le côté du perméat (anode), les ions oxygène cèdent leurs électrons et se
25 recombinaient pour régénérer de l'oxygène moléculaire libéré dans le courant de perméation.

Ces membranes, utilisées à titre de réacteurs membranaires pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane transportent sélectivement de l'oxygène jusqu'à l'anode où ils réagissent rapidement avec l'éthane pour former l'éthylène.

30 Le transport de l'oxygène à travers ces membranes de conduction est un processus contrôlé qui dépend essentiellement de deux facteurs : les limitations cinétiques de surface et les limitations de diffusion volumique.

Les limitations cinétiques de surface sont liées à la multitude d'étapes mises en jeu lors de la conversion des molécules d'oxygène en phase gazeuse dans le courant de charge en ions oxygène mobiles et, inversement, des ions oxygène mobiles en molécules d'oxygène du côté du perméat de la membrane de conduction ou bien lors de la réaction des ions oxygène avec le gaz réactant.

Les limitations de diffusion volumique sont liées à la diffusion des ions oxygène et électrons à l'intérieur de la membrane.

Ces deux facteurs limitants dépendent notamment du gradient de pression partielle en O_2 de part et d'autre de la membrane, de la température opérationnelle et de l'épaisseur de la membrane.

Des travaux visant à optimiser les performances de ces membranes, utiles notamment à titre de réacteurs membranaires pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène, ont été menés.

Une première approche consiste à rechercher des compositions d'oxyde de conduction mixtes multimétalliques possédant de bonnes propriétés de transport de l'oxygène intrinsèques.

Le document *Haihui Wang et al., Chem. Comm., 2002, 1468-1469*, décrit une réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène dans un réacteur membranaire constitué de $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-\delta}$.

L'éthylène est obtenu avec un rendement de 15 %, un taux de conversion de 18 %, une sélectivité de 90 % à 650°C et un flux de perméation d'oxygène de 0,36 mL.min⁻¹ cm⁻².

Dans le document H. Wang et al. (*Catalysis Letters, 2002, vol. 84, Nos 1-2, pp. 101-106*), la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane dans le réacteur membranaire $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-\delta}$ est étudiée à 800°C. Un rendement maximum de 67 % est obtenu avec une sélectivité vis-à-vis de l'éthylène, un taux de conversion et un flux de perméation de l'oxygène respectivement de 80 %, 82 % et de 1,6 mL cm⁻² min⁻¹.

Une autre approche consiste à réduire les limitations cinétiques de surface en associant un catalyseur favorisant, par exemple, la dissociation de l'oxygène gazeux en ions O^{2-} mobiles.

Ainsi, le document EP 0 663 231 (Air Products and Chemicals, Inc.) décrit une membrane comprenant une couche poreuse de conduction mixte d'oxyde

multimétallique dont une surface est revêtue d'un catalyseur et l'autre est en contact avec une couche dense de conduction mixte multimétallique. Le catalyseur comprend un métal ou un oxyde métallique qui catalyse la dissociation des molécules d'oxygène en ions et/ou l'association des ions oxygènes en oxygène moléculaire.

Les deux membranes exemplifiées dans cette demande de brevet mettent en œuvre un catalyseur à base de platine à raison de 10 mg/cm^2 de surface. L'utilisation d'un métal précieux de coût élevé en quantité non négligeable à titre de catalyseur rend improbable l'application de ces membranes à l'échelle industrielle.

Le document WO 99/21649 décrit un réacteur catalytique membranaire comprenant une zone d'oxydation et une zone de réduction séparées par une membrane imperméable aux gaz, possédant une surface d'oxydation en contact avec la zone d'oxydation et une surface de réduction en contact avec la zone de réduction, une couche de catalyseur adhérente sur la surface d'oxydation de la membrane et, éventuellement, un catalyseur tri-dimensionnel dans la zone d'oxydation. Cependant, les catalyseurs se présentent sous forme de couche ou de revêtement continu.

De plus, seuls les catalyseurs $\text{La}_{0,8} \text{Sr}_{0,2} \text{MnO}_3$ et cermet de Ni sur $\text{La}_{0,8} \text{Sr}_{0,2} \text{MnO}_3$ sont réellement envisagés. Nulle part n'est fait mention de particules dispersées à base de magnésium ou de métaux nobles.

Ces membranes sont difficiles à mettre en œuvre et il a été tenté de mettre au point des membranes performantes, moins coûteuses, et surtout beaucoup plus faciles à mettre en œuvre.

De façon surprenante, il a maintenant été découvert qu'en dispersant une faible quantité de catalyseur à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sous la forme de particules à la surface d'une membrane de conduction mixte d'oxyde multimétallique, il était possible d'obtenir des membranes peu coûteuses possédant des taux de conversion et de sélectivité élevés.

De façon plus spécifique, il a été montré que cette modification de la surface de la membrane permet d'augmenter de façon significative le flux d'oxygène et/ou le rendement catalytique, et/ou d'abaisser les conditions de températures opérationnelle. A titre d'exemple, les conditions de températures

opérationnelles peuvent être diminuées de 10 à 20%, ce qui peut représenter une centaine de degrés.

Cette baisse de température présente de nombreux avantages. Outre la réduction du coût opérationnel que représente une diminution de température d'une centaine de degrés pour une production industrielle, celle-ci permet de diminuer sensiblement les problèmes de corrosion au niveau du réacteur, et offre également un plus large choix de matériaux pour la réalisation du réacteur lui-même.

Elle permet également d'envisager la mise en œuvre d'un nombre plus important de réactions, notamment celles nécessitant des températures élevées, telles que l'oxydation partielle d'alcane légers.

En fait, de façon particulièrement intéressante, il a été découvert que la mise en contact d'une membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique avec des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métal noble modifie les propriétés redox de la membrane.

Sans vouloir se limiter à une quelconque théorie, on pense que les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles dispersées sur la surface d'oxydation (ou anode) de la membrane favoriseraient la recombinaison de ions oxygènes en O_2 puis la désorption des molécules de O_2 .

De surcroît, la présence des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sur l'une des surfaces de la membrane permet d'accroître la stabilité thermique de la membrane résultante. Les membranes se révèlent ainsi beaucoup plus stables, notamment vis-à-vis des contraintes mécaniques et thermiques auxquelles elles sont soumises dans les conditions opérationnelles, maintenant leur intégrité structurale sur une plus longue durée.

Un des buts de la présente invention est de proposer des membranes de conduction mixte d'oxydes multimétalliques modifiées en surface présentant un flux vis-à-vis de l'oxygène amélioré par rapport aux membranes nues.

Selon un aspect avantageux de l'invention, les membranes composites selon l'invention permettent une augmentation du flux de perméation de l'oxygène, généralement comprise entre 5 et 20%, et avantageusement de l'ordre de 30%.

Un autre but de la présente invention est de proposer des membranes présentant une activité catalytique élevée pour des températures opérationnelles réduites.

Au sens de la présente description, une « activité catalytique élevée»
5 signifie une activité permettant d'atteindre des rendements supérieurs à 60%, de préférence supérieurs à 70%, et plus préférentiellement supérieurs à 80%. A titre illustratif, les membranes selon l'invention permettent de convertir l'éthane en éthylène avec un rendement supérieur à 65%.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de
10 préparation de ces membranes. Avantageusement, celui-ci est facile à mettre en œuvre, peu coûteux et aisément applicable à l'échelle industrielle, ce qui devrait favoriser l'application et le développement des réacteurs membranaires de l'invention à l'échelle industrielle.

Un autre but de la présente invention est de proposer des réacteurs
15 catalytiques membranaires comprenant les membranes selon l'invention. De façon avantageuse, ces réacteurs membranaires permettent d'atteindre des taux de conversion et de sélectivité élevés.

Les membranes selon l'invention sont utiles dans une grande variété de
procédés dont notamment la séparation d'oxygène d'un mélange gazeux ou
20 l'oxydation des hydrocarbures légers.

De façon avantageuse, les membranes selon l'invention présentent un flux
de perméation d'oxygène accru et permettent donc d'extraire l'oxygène d'un
mélange gazeux avec un rendement élevé à température plus faible,
comparativement aux membranes de conduction d'oxygène nues, c'est-à-dire
25 dépourvues du dépôt de particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

Notamment, les membranes selon l'invention sont particulièrement utiles à
titre de réacteur membranaire pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane, en
ce qu'elles permettent d'obtenir des taux de conversion, des sélectivités et des
30 rendements supérieurs à ceux décrits dans l'art antérieur.

Un autre but de la présente invention est donc de fournir un procédé de
déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène, lequel constitue une
alternative intéressante au procédé de déshydrogénation thermique de l'éthane.

En effet, outre les taux de conversion et les sélectivités élevées, ce procédé permet avantageusement de pallier aux problèmes de cokéfaction du procédé de déshydrogénation thermique. De surcroît, la séparation de l'oxygène couplée à sa consommation dans la réaction de déshydrogénation oxydante produit un certain nombre d'avantages : la formation de produits secondaires oxygénés est limitée, l'air, à la pression atmosphérique notamment, peut être utilisé directement comme source d'oxygène sans qu'il soit nécessaire de procéder à une distillation cryogénique ou autre, et les conditions opérationnelles peuvent être contrôlées sans danger d'explosion pour l'installation.

10

Ces buts et d'autres sont atteints par l'invention qui vise, selon un premier aspect, une membrane de conduction d'oxygène, comprenant une membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique dont l'une des surfaces est revêtue par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

15

MEMBRANES

Membrane dense de conduction mixte d'oxydes multimétalliques

20

Le terme « dense », signifie, au sens de la présente description, une couche « imperméable aux fluides gazeux », i.e ne permettant pas le passage d'une quantité substantielle d'un fluide gazeux à travers la membrane. Dans certains cas, une perméabilité mineure vis-à-vis d'autres gaz que le O₂ peut être acceptable ou inévitable. C'est le cas par exemple lorsque la membrane comprend des défauts de structures ou encore quand l'étanchéité du réacteur est défectueuse.

25

En règle générale, l'expression « membrane dense » au sens de la présente description englobe des membranes ayant une perméabilité vis-à-vis des gaz supérieure à 30, et préférentiellement supérieure à 100.

30

Les membranes denses de conduction mixte d'oxyde multimétalliques transportent les anions oxygène et sont en ce sens perméables à l'oxygène. En revanche, elles sont imperméables à l'oxygène gazeux à proprement parler.

Par « conduction mixte », on comprend, au sens de la présente description, une couche dense capable de transporter à la fois des électrons et des ions oxygène, et ce, de façon sélective.

La couche dense de l'invention est formée d'un seul ou d'un mélange de
5 deux ou plusieurs oxydes multimétalliques, chaque oxyde multimétallique comprenant un oxyde d'au moins deux métaux différents ou un mélange d'au moins deux oxydes métalliques différents, dans laquelle l'oxyde multimétallique présente une conductivité électronique et oxygène-ionique à des températures supérieures à environ 500°C. On peut parler aussi de solution solide d'oxyde
10 multimétallique.

Par « température opérationnelle », on entend, au sens de la présente description, une température à laquelle la membrane selon l'invention présente une conductivité électronique et oxygène-ionique significative.

En règle générale, les températures opérationnelles sont comprises entre
15 500°C et 1100°C environ. La température spécifique, de même que les flux de gaz réactant et de gaz contenant de l'oxygène, sont optimisés en fonction de la membrane, des particules de catalyseur et de l'application envisagée. La température doit être suffisamment élevée pour favoriser le flux d'anion oxygène à travers la membrane sans toutefois altérer la membrane et les particules de
20 catalyseur.

La couche dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique de l'invention désigne donc une membrane présentant une conductivité électronique et oxygène-ionique et la capacité de séparer l'oxygène d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène et un ou plusieurs autres composants volatiles au moyen
25 desdites conductivités.

Selon un mode préférentiel, la couche dense est formée d'oxydes mixtes présentant une structure perovskite.

Les composés de type perovskite répondent à la formule ABO_3 dans laquelle A représente un ion d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou de terre rare et
30 B un ion d'un métal de transition. Idéalement, ils présentent une structure cristalline cubique très stable, dans laquelle les ions A sont positionnés aux sommets de la maille cristalline cubique, les ions oxygène sont situés au centre de chaque face du cube et forment un octaèdre BO_6 avec B placé au centre du

cube. Les structures perovskites idéales présentent généralement une somme des valences des ions A et B égale à 6, comme dans le modèle perovskite minérale, CaTiO_3 .

La substitution d'un site A ou B par un autre alcalino-terreux ou cation métallique peut générer des sites vacants en oxygène. Ces sites vacants permettent le transport d'oxygène à travers le réseau cristallin.

Des exemples de structure perovskite en sont notamment les perovskites cubiques, les Brownmillerites, les phases Aurivillius ou perovskites lamellaires et analogues.

De préférence, les structures perovskites au sens de la présente description comprennent les structures ayant une phase perovskite supérieure à 90%, plus préférentiellement supérieure à 95 % et mieux encore supérieure à 98%.

De préférence, la membrane dense de conduction mixte désigne un composé de formule générale :



dans laquelle

A et A', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique ou un métal alcalino-terreux ou d'un métal choisi dans la série des lanthanides ;

B et B', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique et/ou un mélange d'ions métalliques dans lequel le métal est choisi parmi les métaux de transition ;

$$0 \leq x \leq 1 ;$$

$$0 \leq y \leq 1 ;$$

z est un nombre rendant la charge du composé neutre et explicitant la déficience en oxygène ; z est ainsi fonction de la nature de A, A', B, B', de x, y et de la température.

De préférence, A et A', identiques ou différents, représentent La, Ca, Sr, et/ou Ba, plus préférentiellement Ba et/ou Sr.

Selon un mode particulier, on préfère que A et A' soient différents.

Il est notamment préféré que A représente Ba. De préférence, A' représente Sr.

Selon un mode préférentiel, B et B', identiques ou différents, représentent Cr, Mn, Fe, Co, Ni et/ou Cu, plus préférentiellement Co et/ou Fe.

De façon privilégiée, B et B' sont différents.

De préférence B représente Co.

De façon préférée, B' représente Fe.

Selon un aspect préféré de l'invention, x est compris entre 0,2 et 0,8, et
5 préférentiellement entre 0,4 et 0,6.

De préférence, y est compris entre 0,2 et 0,8, et mieux encore entre 0,6 et 0,8.

Les oxydes de conduction mixtes préférés sont choisis parmi



10 où x, y et z sont tels que définis précédemment. Dans ce cadre, il est particulièrement préféré que x soit compris entre 0,4 et 0,6 et y entre 0,6 et 0,8.

Plus préférentiellement, la membrane dense comprend l'oxyde multimétallique $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-z}$.

La membrane dense doit posséder une épaisseur suffisante pour présenter
15 une bonne imperméabilité aux gaz et une bonne stabilité mécanique vis-à-vis des contraintes opératoires en réacteur.

Cependant, elle ne doit pas présenter une épaisseur excessive pour ne pas limiter le flux des ions oxygène à travers la membrane. En effet, de façon générale, le flux des ions oxygène augmente lorsque l'épaisseur de la membrane
20 dense diminue jusqu'à une valeur critique à laquelle les cinétiques de désorption des ions oxygène deviennent limitantes.

L'épaisseur minimum de la membrane dense non supportée est de préférence d'environ 0,5 mm. L'épaisseur maximum de la membrane dense de conduction mixte est de préférence d'environ 10 mm, plus préférentiellement
25 d'environ 2 mm, et mieux encore d'environ 1 mm.

De préférence, les membranes selon l'invention présentent une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 mm, plus préférentiellement entre 0,9 et 1,6 mm et mieux encore entre 0,9 et 1,1 mm.

Classiquement, la membrane dense de conduction mixte présente un flux
30 de perméation vis-à-vis de l'oxygène supérieur à 7.4×10^{-9} moles $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, mieux encore supérieur à 3.7×10^{-9} , à une différence de pression partielle en oxygène d'environ 200 hPa dans les conditions de température opérationnelles optimales.

A titre indicatif, les membranes décrites dans la littérature possèdent généralement une épaisseur de 1 à 2 mm et se caractérisent par un flux de perméation d'oxygène variant de 10^{-7} à 10^{-9} moles $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, à une différence de pression partielle en oxygène d'environ 200 hPa.

5

Dépôt catalytique

L'expression « revêtue » signifie, au sens de la présente description, qu'au moins l'une des surfaces de la membrane dense est directement en contact avec les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

10 Par « particules », on entend, au sens de la présente description, des particules de morphologie sphérique ou anisotrope, pouvant présenter une structure cristalline ou non, et possédant un diamètre moyen inférieur ou égal à $3 \mu\text{m}$, avec une distribution granulométrique étroite de préférence.

Par « dispersées », on entend, au sens de la présente description, une
15 distribution de particules discrètes réparties de façon aléatoire ou organisée, formant un dépôt discontinu à la surface de la membrane, étant entendu que les zones couvertes par les particules représentent entre 10 et 80% de la surface de la membrane.

Il est à noter que les zones de ladite surface de la membrane non couverte
20 par des particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sont nues, c'est-à-dire qu'elles sont directement exposées aux gaz réactants ou au gaz contenant de l'oxygène. En d'autres termes, cette surface modifiée ne comporte pas d'autre revêtement.

La dispersion de particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux
25 nobles directement en contact avec une membrane dense permet en effet la création de « points triples », i. e. d'augmenter la surface de contact entre le catalyseur, c'est-à-dire les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles, le gaz réactant et l'oxygène « actif » (O_2) à la surface de la membrane.

30 De façon avantageuse, ce type de dépôt permet de plus de limiter les phénomènes de réabsorption du produit formé sur la surface d'oxydation par le catalyseur pouvant conduire à sa dégradation éventuelle. Ceci se traduit donc de façon intéressante par une amélioration de la sélectivité, en particulier dans le

cas où les produits générés sont sensibles à l'action du catalyseur, comme par exemple dans le cas de la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène.

Au sens de la présente description, le terme « particules à base d'oxyde de magnésium » désigne, au sens large, toute particule constituée en tout ou partie
 5 par un oxyde de magnésium, l'oxyde de magnésium au sein du matériau étant présent sous au moins une des formes suivantes :

- sous la forme d'oxyde de magnésium de formule MgO ; et/ou
- sous la forme d'oxyde de magnésium dit « dopé », à savoir un oxyde de magnésium intégrant, des cations métalliques d'insertion ou de
 10 substitution.

Dans un oxyde de magnésium dopé, les cations magnésium restent en général majoritaires, c'est-à-dire que le ratio molaire de la quantité de magnésium rapportée à la quantité totale de cations dans l'oxyde de magnésium dopé reste en général supérieur à 50% en mole, le plus souvent supérieur à 70%
 15 et, dans la plupart des cas, supérieur à 90% en mole.

De préférence, l'oxyde de magnésium est dopé par un métal de transition, préférentiellement choisi parmi le vanadium.

Selon un aspect particulièrement préféré, l'oxyde de magnésium est dopé par le vanadium, de préférence par 0,5 à 10 % en poids de vanadium, mieux
 20 encore par 5 % en poids de vanadium.

Par « particules de métaux nobles », on entend des particules constituées essentiellement d'un métal noble choisi parmi le Pd, le Pt, le Rh, l'Au, le Ru, l'Ag et l'Ir ou d'un alliage de ceux-ci, le métal noble étant sous forme réduite ou oxydé en tout ou partie. Parmi les métaux nobles, le Pd est particulièrement préféré.

25 De préférence, les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sont dispersées selon une densité comprise entre respectivement 1.10^5 et 1.10^7 particules par cm^2 et 1.10^{12} et 5.10^{12} particules par cm^2 .

Selon un mode préférentiel, le dépôt discontinu formé par les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles possède une surface
 30 spécifique variant de 30 à 50 m^2/g , de préférence entre 40 et 50 m^2/g à une température opérationnelle de 800°C.

A titre préféré, les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles possèdent un diamètre moyen compris entre 5 nm et 3000 nm, plus préférentiellement entre 5 et 50 nm et mieux encore entre 5 et 10 nm.

5 Cette taille moyenne de particules permet avantageusement de disposer d'une surface spécifique importante, i. e. d'augmenter la surface de contact entre le gaz et la membrane modifiée par unité de volume.

Le pourcentage en poids du dépôt formé par les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles rapporté au poids de la couche dense de
10 conduction mixte peut varier entre environ 0,01 et 1%, de préférence entre 0,01 et 0,5%, plus préférentiellement entre 0,01 et 0,1%.

PROCEDE DE PREPARATION DES MEMBRANES SELON L'INVENTION

15 Catalyseur à base d'oxyde de magnésium

Selon un deuxième objet, l'invention concerne les procédés de préparation des membranes de conduction d'oxygène définies ci-dessus.

Les particules à base d'oxyde de magnésium peuvent être dispersées et déposées par voie chimique à la surface de la couche dense d'oxyde
20 multimétallique en utilisant des techniques conventionnelles telles que le dépôt de suspensions colloïdales encore appelé procédé sol-gel, ou le dépôt en phase vapeur.

Selon un mode de réalisation particulier, les membranes revêtues de particules dispersées à base d'oxyde de magnésium selon l'invention sont
25 préparées selon les méthodes dites "sol-gel" connues de l'homme du métier.

Pour plus de précision à ce sujet, on pourra se référer notamment à la thèse de Laure Albaric, Université de Montpellier II, 1999.

Ce procédé comprend les étapes consistant à :

- a. fournir une membrane de conduction mixte d'oxyde multimétallique
30 telle que définie précédemment ;
- b. préparer une suspension colloïdale à base d'oxyde de magnésium dans un solvant organique ;

- c. mettre en contact la suspension obtenue avec la membrane dense de conduction mixte ; et
- d. calciner la membrane obtenue.

La suspension colloïdale à base d'oxyde de magnésium peut être préparée
5 selon les méthodes dites "sol-gel" connues de l'homme du métier.

La préparation de suspension colloïdale comprend ainsi la dissolution du précurseur des particules à base d'oxyde de magnésium dans le solvant organique, dans les proportions désirées. La concentration de la solution de précurseur est fixée selon le revêtement que l'on souhaite obtenir, et l'agitation
10 se fait généralement à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une suspension colloïdale.

De préférence, les précurseurs sont distillés avant leur utilisation de manière à éliminer les traces d'eau éventuelles et les espèces condensées.

A titre d'exemple de précurseurs de particules à base d'oxyde de magnésium, on peut notamment citer les alkoxydes, les hydroxydes, les nitrates,
15 les alkoxydes de magnésium, tel que le diméthoxyde de magnésium.

Selon un mode de réalisation préféré, l'oxyde de magnésium est dopé par du vanadium. Dans ce cas, la suspension colloïdale est préparée à partir d'un mélange de précurseurs à base de magnésium et de vanadium dans les proportions souhaitées. A titre préféré, on prépare une solution d'alkoxyde de magnésium et d'alkoxyde de vanadium, de préférence de diméthoxyde de magnésium et d'isopropoxyde de vanadium.
20

Les solvants organiques mis en œuvre à l'étape b) sont ceux couramment utilisés pour la préparation de suspensions colloïdales et englobent notamment le méthanol, l'éthanol, le 2-propanol.
25

La suspension colloïdale obtenue à l'étape b) est ensuite déposée à la surface de la membrane dense de conduction mixte selon la technique connue du « spin-coating ». A ce sujet, on pourra notamment se référer à Hiromichi Sakamoto, Jianbei Qiu and Akio Makishima, *Science and Technology of Advanced Materials*, Volume 4, Issue 1, 2003, Pages 69-76. Cette technique
30 consiste généralement à déposer quelques millilitres de suspension colloïdale par exemple, au moyen d'une seringue, à la surface de la membrane dense, et à

répartir la solution colloïdale de façon homogène sur la surface de la membrane, en plaçant la membrane sur un support mis en rotation à une vitesse élevée.

Le dépôt est alors séché à l'air puis dans une étuve à 100°C pendant une durée suffisante pour éliminer le solvant.

5 La membrane résultante est ensuite calcinée à une température suffisante pour éliminer les résidus organiques, généralement à une température supérieure à 400°C, de préférence comprise entre 800° et 900°C et mieux encore entre 800° et 850°C, ce par quoi on obtient une membrane revêtue de particules dispersées à base d'oxyde de magnésium.

10 La membrane dense de conduction mixte mise en oeuvre selon ce procédé peut être préparée selon les méthodes classiques comprenant généralement :

- la dissolution dans l'eau des sels métalliques constituant l'oxyde de conduction mixte, dont notamment des nitrates et des chlorures, dans les proportions stœchiométriques désirées;
- 15 - la co-précipitation des sels à partir de la solution aqueuse par addition d'un acide organique, par exemple l'acide citrique ;
- l'isolement du co-précipité par filtration ou centrifugation ; et
- la calcination du co-précipité pour obtenir un oxyde de conduction mixte multimétallique ;
- 20 - le broyage de l'oxyde de conduction mixte sous forme de poudre ;
- le moulage de la poudre d'oxyde de conduction mixte, éventuellement en association avec des additifs, sous la forme désirée ; et
- le frittage de la poudre moulée pour obtenir un matériau céramique
- 25 dense de conduction mixte.

Ces méthodes, bien connues de l'homme du métier conviennent à la préparation de la membrane dense de conduction mixte des membranes selon l'invention.

La méthode « sol-gel » est particulièrement appropriée pour l'obtention de
30 particules de taille micrométrique ou submicrométrique et leur dispersion à la surface de la membrane. La taille des particules formées peut être évaluée une fois les particules déposées à la surface de la membrane par microscopie électronique à balayage et/ou physisorption.

Catalyseur à base de métaux nobles

Les membranes revêtues de particules dispersées de métaux nobles selon l'invention peuvent être préparées selon le procédé consistant à :

- a) fournir une membrane de conduction mixte d'oxyde multimétallique
5 telle que définie précédemment ;
- b) déposer les particules de métaux nobles par vaporisation laser.

Le principe de la technique de vaporisation laser est exposé notamment dans la référence bibliographique « Ion-scattering study and Monte Carlo simulations of surface segregation in Pd-Pt nanoclusters obtained by laser
10 vaporization of the bulk alloys », J.-L. Rousset et al., *Physical Review B*, 15 July 1998, II, vol. 58, N° 4.

Avantageusement, cette technique permet le dépôt de particules métalliques de petites tailles avec une distribution étroite et homogène, une composition et une quantité contrôlées.

15 La taille et la dispersion ou densité des particules sur la surface de la membrane dense peuvent être déterminées par microscopie électronique à transmission ou/et par physisorption.

Selon un troisième objet, l'invention concerne les membranes susceptibles
20 d'être obtenues selon l'un des procédés définis ci-dessus.

Les membranes selon l'invention peuvent être préparées sous différentes formes, appropriées à un modèle particulier de réacteur, dont notamment sous forme de disques ou de tubes.

Les membranes de conduction mixte selon l'invention sont avantageusement stables à des températures comprises entre 25°C et 1100°C.
25

REACTEUR MEMBRANAIRE

Selon un quatrième objet, l'invention vise également un réacteur
30 membranaire catalytique comprenant une zone d'oxydation et une zone de réduction séparées par une membrane selon l'invention.

Dans ce qui suit, la surface d'oxydation (anode) désigne la surface en contact avec la zone d'oxydation et la surface de réduction (cathode), celle en contact avec la zone de réduction.

La surface d'oxydation correspond, de préférence, à celle en contact avec
5 les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles dispersées.

La surface de réduction est en contact avec le mélange gazeux contenant de l'oxygène. Elle correspond de préférence à la couche dense, éventuellement revêtue d'une couche catalytique et est le siège des réactions de dissociation de l'oxygène moléculaire en ions oxygène O^{2-} .

10 Cette surface de réduction peut être éventuellement revêtue par un catalyseur favorisant la réduction d'espèces contenant de l'oxygène telles que O_2 , NO_2 , SO_2 pour générer des anions oxygène au niveau de la membrane. A titre d'exemple de tels catalyseurs, on peut citer notamment les métaux nobles.

15 APPLICATION DU REACTEUR MEMBRANAIRE

Les membranes selon l'invention sont utiles à titre de réacteurs membranaires pour l'oxydation partielle ou totale d'espèces réduites, en particulier des hydrocarbures.

20 Selon un cinquième objet, l'invention concerne un procédé pour oxyder un gaz réactant comprenant :

- i) la mise en œuvre d'un réacteur membranaire selon l'invention ;
- ii) l'introduction du gaz réactant dans la zone d'oxydation ;
- iii) l'introduction du gaz contenant de l'oxygène dans la zone de
25 réduction ;
- iv) le chauffage de la membrane séparant lesdites zones d'oxydation et de réduction à une température opérationnelle pour réduire le gaz contenant de l'oxygène, transporter les ions oxygène vers la zone d'oxydation et oxyder le gaz réactant.

30 De préférence, la température opérationnelle est comprise entre 500 et 800°C.

A titre préféré, ce procédé est mis en œuvre pour une oxydation partielle du gaz réactant, telle qu'une conversion du méthane en monoxyde de carbone et hydrogène, ou une déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures, ou une oxydation ménagée d'hydrocarbures en molécules oxygénées.

5 Selon un mode de réalisation préféré, le gaz réactant est un hydrocarbure léger qui est oxydé en alcène.

Par « hydrocarbure léger », on entend au sens de la présente description des alcanes volatiles possédant de 1 à 6 atomes de carbone, dont notamment le méthane, l'éthane, le propane et les butanes.

10 De préférence, l'hydrocarbure léger est l'éthane ou le propane, de préférence l'éthane, lequel est oxydé en éthylène.

Selon un autre aspect avantageux, les membranes selon l'invention présentent une activité pour la déshydrogénation de l'éthane en éthylène supérieure à celle obtenue avec la membrane dense possédant une surface
15 d'oxydation non modifiée par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

Selon un autre objet, l'invention concerne l'utilisation des réacteurs membranaires pour récupérer de l'oxygène à partir d'un mélange gazeux
20 contenant de l'oxygène.

Cette utilisation comprend notamment les étapes consistant en :

- l'introduction d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène dans la zone de réduction, qui est séparée de la zone d'oxydation par la membrane selon l'invention, en établissant une différence de pression partielle
25 positive entre les deux zones en produisant une pression partielle d'oxygène en excès dans le premier compartiment et/ou en produisant une pression partielle réduite dans le second compartiment ;
- la mise en contact du mélange contenant de l'oxygène avec la surface de réduction, à une température supérieure à environ 500°C pour
30 convertir le mélange gazeux contenant de l'oxygène en courant enrichi d'oxygène (perméat), d'une part, et en courant d'oxygène appauvri, d'autre part ;
- la récupération dudit courant enrichi d'oxygène (perméat).

L'expression « mélange gazeux contenant de l'oxygène » désigne au sens large des gaz et des mélanges gazeux dont l'un des composants est l'oxygène ou un oxyde. Ces derniers peuvent être réduits sur la surface de réduction de la membrane selon l'invention. Cette expression couvre notamment les oxydes de
 5 carbone, d'azote de soufre (CO_x , NO_x et SO_x) et les mélanges gazeux comprenant un oxyde en présence d'un gaz inerte ou de tout autre gaz non réactif vis-à-vis de la membrane.

L'expression couvre donc également des mélanges d'oxygène moléculaire (O_2) dans d'autres gaz, par exemple l'oxygène de l'air ambiant, l'oxygène en
 10 présence d'un gaz inerte tel que He, Ar, etc.

Les membranes selon l'invention permettent ainsi de séparer l'oxygène à partir de mélanges gazeux contenant de l'oxygène et d'autres gaz tels que CO_2 , H_2O et hydrocarbures volatiles. La proportion d'oxygène présente dans de tels mélanges gazeux est comprise généralement entre 0,01 % et 50 vol. %.

15 Selon un mode préférentiel, le mélange gazeux contenant de l'oxygène est l'air atmosphérique.

De façon particulièrement intéressante, la présence des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sur les membranes de l'invention permet d'augmenter de 20% en moyenne la quantité
 20 d'oxygène récupérée.

FIGURES

25 Figure 1 : Schéma d'un réacteur membranaire haute température.

Figure 2 : Aire spécifique du catalyseur VMgO en fonction de la température.

30 Figure 3 : Flux de perméation d'une membrane $\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-\delta}$ revêtue de particules de MgO selon l'exemple 2 en fonction du temps à 725°C.

Figure 4 : Rendement en éthylène en fonction de la température obtenu avec une membrane $\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-\delta}$ revêtue de particules de VMgO selon l'exemple 1.

5 Figure 5 : Sélectivité de la réaction de déshydrogénation oxydante en fonction de la température. Conditions : Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{AIR}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_6}=0.25\text{ atm}$.

Légende : S_{ethy}, S_{CO₂}, S_{CO}, S_{CH₄} représentent les sélectivités en éthylène, en dioxyde de carbone, en monoxyde de carbone et en méthane
10 respectivement.

Figure 6 : Rendement de la réaction de déshydrogénation oxydante en éthylène en fonction de la pression partielle d'éthane. Conditions : Température=775°C. Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{AIR}}=1.2\text{bars}$; Zone
15 d'oxydation, $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$.

Figure 7 : Rendement de la réaction de déshydrogénation oxydante en éthylène en fonction de la température. Conditions : Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{AIR}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_6}=0.25$
20 atm.

Figure 8 : Rendement de la réaction de déshydrogénation oxydante en éthylène en fonction de la température avec différents catalyseurs. Conditions: Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{AIR}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation,
25 $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_6}=0.25\text{ atm}$.

Figure 9 : Rendement de la réaction de déshydrogénation oxydante avec une membrane selon l'exemple 2 en fonction de la température. Conditions : Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{AIR}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation,
30 $F_{\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0.20\text{ atm}$.

Légende : Y_{alcène}, Y_{éthy}, Y_{propy} représentent les rendements en alcène, éthylène et propylène respectivement.

Figure 10 : Rendement de la réaction de déshydrogénation oxydante avec une membrane selon l'exemple 2 en fonction de la pression partielle de propane. Conditions : Température=700°C. Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{AIR}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}}=34\text{mL/min}$.

5 Légende : Y éthy, Y propy représentent les rendements en éthylène et propylène respectivement.

Figure 11 : Rendement de la réaction de déshydrogénation oxydante en fonction de la température avec une membrane selon l'exemple 3. Conditions :
10 Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{AIR}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0.20\text{ atm}$.

Figure 12 : Visualisation de la surface de la membrane revêtue de particules de VMgO selon l'exemple 1 dispersées par microscopie électronique à balayage
15 (Echelle : 10 $\mu\text{m/cm}$).

Figure 13 : Visualisation de la surface de la membrane revêtue de particules de Pd selon l'exemple 3 dispersées par microscopie électronique à transmission
20 (Echelle : 25 $\mu\text{m/cm}$).

EXEMPLES

Abréviations

25

HC : hydrocarbure

He : hélium

C_2H_6 : éthane

C_2H_4 : éthylène

30

C_3H_8 : propane

F_{AIR} , $F_{\text{C}_2\text{H}_6}$: flux d'air ou d'éthane respectivement

Matériels et méthodes

35

Les réactifs suivants ont été utilisés :

- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EDTA, acide citrique (Sigma Aldrich®)
- $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ (9,34 g de Mg/L dans le méthanol) (Epichem®)
- $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ (Aldrich®).

5 Les poudres obtenues ont été caractérisées par analyse élémentaire et par diffraction aux rayons X et par la méthode BET.

Les spectres de diffraction X ont été effectués avec un appareil système Brücker® D5005 dans l'intervalle 2 θ allant de 3° à 80°, un pas de 0,02°, un temps de 1s et une radiation de Cu $K_{\alpha 1+\alpha 2} = 1,54184 \text{ \AA}$.

10 La composition élémentaire a été déterminée par ICP-OES avec un appareil spectroflamme.

Les microscopies électroniques à balayage ont été effectuées avec un appareil Hitach S-800. Les microscopies électroniques à transmission ont été effectuées avec un appareil JEOL 2010 - 200kV.

15

Réacteur membranaire

a) Description

20 La déshydrogénation oxydante de l'éthane (DHOE) et la perméabilité vis-à-vis de l'oxygène ont été étudiées en utilisant le réacteur décrit Figure 1.

Les disques (d'environ 1 mm d'épaisseur) ont été scellés entre deux tubes denses d'alumine (OD 12 mm, ID 8 mm) en utilisant de l'or à titre d'agent scellant chimiquement inerte.

25 De plus, le côté de la paroi du disque a été largement couvert avec une colle à base d'or de manière à supprimer les contributions radiales du flux d'oxygène diffusant à travers la section active de 0,5 cm². La soudure a été réalisée au début des expériences en chauffant à une température de 800°C pendant une nuit. Le côté en contact avec l'air a été alimenté avec une pression totale constante ajustée à 120 kPa et à un débit constant de 50 mL/min en
30 utilisant un courant mixte de O₂ (air liquide) et de N₂ (N₂ sous forme air liquide évaporé, air liquide) contrôlé individuellement par des contrôleurs de flux massique (Brooks®, type 5850 TR). Le côté en contact avec le fuel a été alimenté avec un mélange d'éthane (air liquide) et d'hélium (air liquide)

individuellement contrôlé par des contrôleurs de flux massique (Brooks®, type 5850 TR) dans le cas de le DHOE, et simplement par He dans le cas de la perméabilité vis-à-vis de l'oxygène. Deux capteurs de pression ont été installés, permettant de connaître en continu la pression totale sur chaque surface du réacteur.

La figure 1 représente un schéma d'un réacteur membranaire de perméation haute température avec des soudures en or.

b) Analyse des gaz

Les gaz réactants (O_2 , N_2 , C_2H_6) et les gaz produits (H_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et H_2O) ont été analysés par deux chromatographes en phase gazeuse (GC), tout deux connectés à une Chemstation HP, afin de collecter les données et permettre une analyse rapide. Le premier GC (HP 5890 Séries II) a été équipée avec un détecteur de conductivité thermique (DCT), et une colonne 13X permettant la séparation de O_2 , N_2 , CH_4 , CO et H_2O . H_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et H_2O ont été élués à partir d'une colonne Haye-Sep sur le second GC (Delsi Séries 200) équipé avec un DCT.

De plus, de l'argon a été introduit avec les réactifs afin de déterminer facilement une possible expansion du flux due à une augmentation du nombre de moles pendant le procédé de DHOE. L'équilibre en carbone est situé aux alentours de 4 %.

Des fuites de gaz liées à une mauvaise soudure ou à une densification incomplète de la membrane, si elles se produisaient, seraient ainsi détectées en suivant la concentration d'azote, ce qui permet de calculer la permsélectivité en O_2 du réacteur membranaire.

Exemple 1 : Préparation d'une membrane dense $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-\delta}$ revêtue de particules de VMgO

a) Préparation de la membrane dense $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-\delta}$

La poudre perovskite $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-\delta}$ (BSCFO) a été préparée en utilisant une variante de la méthode communément appelée "méthode citrate". Dans cette méthode, les quantités stœchiométriques de $Ba(NO_3)_2$ (2,61 g ; 0,5

eq), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (2,11 g ; 0,5 eq), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.65 g ; 0,8 eq) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.05 mL d'une solution aqueuse à 0,988 mol/L ; 8,76 g ; 0,2 eq)(de pureté > 99,5%) ont été dissoutes dans 100 mL d'eau distillée suivie par l'addition d'EDTA et d'acide citrique avec un ratio molaire perovskite, EDTA et acide citrique égal à 1:1,5:3.

La solution de couleur violette obtenue a été chauffée à une température de 100°C jusqu'à l'obtention d'un matériau sous forme de gel formé par évaporation d'eau après environ trois heures. Le gel a ensuite été chauffé à 300°C pendant trois heures. La mousse obtenue a ensuite été calcinée à 900°C pendant quatre heures à l'air pour conduire à l'obtention d'une poudre de perovskite. Cette poudre a ensuite été moulue dans un mortier. Des disques de membrane nue ont été pressés à une pression de 140 MPa pendant une minute. La densification des disques a ensuite été réalisée par frittage à 1150°C pendant huit heures. L'épaisseur de la membrane est de 1mm +/- 0.1 et la surface de 0.5 cm².

b) Préparation et dépôt des particules de catalyseur VMgO

Les particules à base d'oxyde mixte de magnésium dopé par 10% en poids de vanadium ont été préparées à partir de précurseurs moléculaires par la méthode sol-gel. Celle-ci permet en effet de déposer des couches minces de pureté et de surface spécifique élevées.

La figure 2 représente l'aire spécifique de VMgO en fonction de la température.

L'alkoxyde de magnésium utilisé ($\text{Mg}(\text{OMe})_2$) (9.34g de Mg/L de méthanol) a été préparé par Epichem® et l'alkoxyde de vanadium ($\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$) (208.8g deV/L de méthanol) est une solution commercialisée par Aldrich®. Les deux solutions ont été mélangées de façon à obtenir une solution dans laquelle le vanadium représente 10% en poids.

Quelques gouttes de la solution obtenue, correspondant à une quantité d'environ 1 mg de VMgO, ont été alors déposées sur la surface de la membrane par la technique du « spin-coating ». La membrane a ensuite été placée directement dans le réacteur à 850°C. On obtient ainsi des particules de VMgO

de 2 μm , réparties selon une densité de [5.10^6 part/ cm^2 (à 10% près)] et recouvrant environ 40 % de la surface de la membrane (à 10 % près).

La Figure 12 représente la surface de la membrane en microscopie électronique (Echelle : 10 $\mu\text{m}/\text{cm}$).

5 c) Caractérisation des poudres

La formation d'une structure perovskite pure a été vérifiée par diffraction aux rayons X.

La composition élémentaire a été déterminée par ICP-OES (spectroflamme) en analysant un échantillon dissout en chauffant de 250° à 300°C dans un
10 mélange de H_2SO_4 et de HNO_3 après calcination.

Echantillon	Ba/at.-%	Sr/at.-%	Co/at.-%	Fe/at.-%
Batch 1	24,9	25,1	39,9	10,1
Batch 2	25,0	25,0	40,0	10,0

Tableau 1 : Composition cationique de la poudre BSCFO.

Résultats de l'analyse ICP-OES.

15

Le tableau 1 montre que cette méthode assure une très bonne reproductibilité de la composition de la poudre.

20 Exemple 2 : Préparation d'une membrane dense BSFCO revêtue de particules de catalyseur MgO

La membrane dense de $\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-\delta}$ est préparée conformément à celle de l'exemple 1.

Les particules à base d'oxyde de magnésium ont été préparées par la technique sol-gel à partir d'une solution méthanolique de $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ (Epichem®)
25 à 9,34 g/L.

1 mg de la suspension colloïdale obtenue a été déposé sur la surface de la membrane par la technique du spin-coating. La membrane a ensuite été placée directement dans le réacteur à 850°C.

On obtient ainsi des particules de MgO de 2 μm de taille réparties selon une
30 densité de [5.10^6 part/ cm^2 (à 10% près)] et couvrant environ 40 % de la surface de la membrane.

Exemple 3 : Membrane dense BSFCO revêtue de particules de catalyseur Pd

La membrane dense mise en œuvre est conforme à celle décrite dans l'exemple 1.

5 Les particules de Pd ont été déposées à la surface de la membrane dense selon la technique de la vaporisation laser. L'ablation laser d'un barreau de Pd de 99,99 % de pureté (Goodfellow) a été réalisée avec un laser YAG :Nd(BMI®) pulsé à 30 Hz et doublé en fréquence (532 nm).

La quantité de matière déposée à la surface de la membrane a été
10 déterminée par une microbalance à quartz (INFICON®).

On obtient ainsi des particules de Pd de taille moyenne de 2-3 nm, réparties selon une densité de 4.10^{12} part/cm², et couvrant environ 8 % de la membrane (à 2 % près).

La figure 13 représente la visualisation de la surface de la membrane
15 revêtue de particules de Pd dispersées en microscopie électronique.

Exemple 4 : Détermination de la vitesse de perméation d'oxygène

Application de la membrane selon l'exemple 2 à la séparation d'oxygène

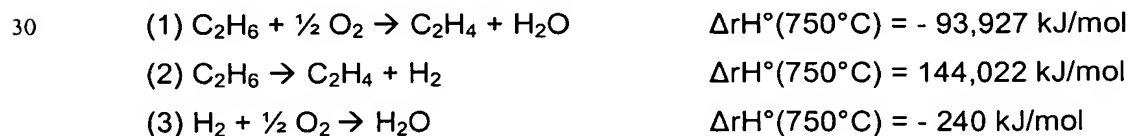
La stabilité de la membrane de l'exemple 2 vis-à-vis de la perméation de
20 l'oxygène a été étudiée en enregistrant en continu le flux de perméation sous un gradient de pression partielle en oxygène constant pendant 30 heures.

Comme décrit dans la figure 3, un flux de perméation de l'oxygène stable de 2.4 mL/min.cm² est obtenu à 725°C. Ces résultats représentent un flux qui est 1.5 fois supérieur à celui correspondant à la membrane nue.

25

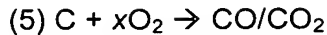
Exemple 5 : Application de la membrane à la déshydrogénation oxydante de l'éthane

a) Principales réactions possibles





$$\Delta_r H^\circ(750^\circ\text{C}) = 16,282 \text{ kJ/mol}$$



b) Calcul

5 Des expériences d'oxydation de l'éthane et du propane dans les réacteurs membranaires ont été réalisées à différentes températures 700-825°C, différents débits $\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}$ (35-65-100 mL/min) et aux pressions partielles de C_2H_6 de 0,25-0,44-0,55 atm du côté de la membrane en contact avec l'éthane (zone d'oxydation).

10 Tous les calculs ont été réalisés à partir de la pression partielle P_x , le flux total $F^\circ_{\text{côté éthane}}$, le coefficient d'expansion du flux C_{exp} et la surface de la membrane active S (dans l'hypothèse d'un comportement selon la loi pour un gaz idéal).

15 c) Effet de la température

La figure 4 représente le rendement en éthylène en fonction de la température. Ce dernier augmente jusqu'à 775°C pour atteindre 75% (conversion=87%, sélectivité=87%). A 700°C, le faible rendement (35%) est dû à une mauvaise conversion (<40%) puisque la sélectivité est supérieure à 90%
20 comme indiquée sur la figure 5. Par contre à 825°C, le faible rendement (50%) est dû à une diminution de la sélectivité en éthylène (<60%) au profit du monoxyde de carbone.

d) Effet de la pression partielle d'éthane

25 La figure 6 représente le rendement en éthylène en fonction de la pression partielle d'éthane à la température 'optimale' de 775°C. Aucune variation de rendement en fonction de la pression partielle d'éthane n'est observée. La sélectivité et la conversion sont également relativement constantes.

30 Exemple 6 : Application des membranes selon les exemples 1 à 3 à la déshydrogénation oxydante de l'éthane

La figure 7 représente le rendement en éthylène de la membrane selon l'exemple 3 en fonction de la température. Ce dernier augmente jusqu'à 775°C

pour atteindre un maximum de 75% qui correspond à un taux de conversion de 87% et un taux de sélectivité de 87%.

La Figure 8 compare les rendements d'éthane à différentes températures pour les membranes denses simples, c'est-à-dire nues, partiellement revêtues par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium (exemples 1 et 2) ou bien de Pd (exemple 3).

La présence de particules dispersées de Pd ou à base d'oxyde de magnésium permet d'atteindre un rendement donné à une température inférieure en moyenne de 75°C à celle des membranes denses.

La présence de particules dispersées de Pd ou à base d'oxyde de magnésium permet surtout d'obtenir des rendements supérieurs à ceux des membranes denses ($Y=75\%$, $C=87\%$, $S=87\%$) à une température donnée.

Les rendements obtenus avec les particules de catalyseur à base d'oxyde de magnésium et de Pd sont comparables.

Exemple 7 : Application de la membrane de l'exemple 2 à la déshydrogénation oxydante du propane

a) effet de la température

La figure 9 indique les rendements en propylène, éthylène et alcène totale (i. e. propylène et éthylène) en fonction de la température. On obtient pour le propylène un rendement maximal de 19% ($S=27.4\%$, $C=69.7\%$) à 725°C. Ce faible rendement est dû principalement à une réaction secondaire de craquage du propane dans les conditions de température opérationnelles de la membrane. En effet, le produit principal obtenu est l'éthylène ($S=47.2\%$ à 725°C), produit très valorisable.

b) effet de la pression partielle de propane

La figure 10 représente le rendement en propylène et éthylène à 700°C en fonction de la pression partielle en propane.

Le rendement en éthylène et en propylène reste constant pour une pression partielle en propane comprise entre 0,15 et 0,50 bars.

Exemple 8 : Application de la membrane de l'exemple 3 à la déshydrogénération oxydante du propane

La figure 11 indique les rendements en propylène, éthylène et alcène (propylène et éthylène) en fonction de la température. On obtient pour le
 5 propylène un rendement maximal de 18.2% (S=25.9%, C=70.1%) à 725°C.

Exemple 9 : Etude comparative entre les membranes des exemples 1, 2 et 3 et les membranes de l'art antérieur

Les flux de perméation d'oxygène de différentes membranes ont été
 10 déterminées avec le réacteur décrit à la figure 1 dans les conditions indiquées dans la partie « Matériel et méthodes » ci-dessus.

Ces résultats montrent que la modification de l'une des surfaces de la membrane dense par des particules de métaux nobles ou à base d'oxyde de magnésium permet d'augmenter de façon significative le flux de perméation
 15 d'oxygène.

Membrane	T (°C)	Flux d'oxygène	Référence
Sans modification de surface		Mol cm ⁻² s ⁻¹	
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _x	800	6,69 E-07	[1]
BaBi _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ}	800	3,12 E-07	[2]
La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	800	1,12 E-07	[3]
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	800	1,86 E-08	[4]
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	800	5,20 E-08	[5]
SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	800	4,80 E-07	[1]
BaCo _{0,4} Fe _{0,4} Zr _{0,2} O ₃₋₁	800	3,35 E-07	[7]
Bi ₂ V _{0,8} Mn _{0,2} O _{5,3}	800	1,58 E-08	[8]
Avec modification de surface	800	1,00 E-06	Exemple 2
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _x +MgO			
Ibid + Pd	800	1,12 E-06	Exemple 3
Ibid + VMgO	800	1,27 E-06	Exemple 1

Tableau 2

1. Shao, Z., et al., *Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} oxygen membrane*. Journal of Membrane Science, 2000. 172(1-2): p. 177-188.
2. Shao, Z., et al., *Synthesis and oxygen permeation study of novel perovskite-type BaBixCo_{0.2}Fe_{0.8-x}O_{3- δ} ceramic membranes*. J. Membr. Sci., 2000. 164(1-2): p. 167-176.
3. Li, S.G., et al., *Comparison of oxygen permeability and stability of perovskite type La(0.2)A(0.8)Co(0.2)Fe(0.8)O(3- δ) (A = Sr, Ba, Ca) membranes*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999. 38(8): p. 2963-2972.
4. Lee, S., et al., *Oxygen-permeating property of LaSrBFeO₃ (B=Co, Ga) perovskite membrane surface-modified by LaSrCoO₃*. Solid State Ionics, 2003. 158(3-4): p. 287-296.
5. Teraoka, Y., et al., *Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes*. Solid State Ionics, 2002. 152-153: p. 681-687.
6. Qiu, L., Lee T. H., *Oxygen permeation studies of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ}* . Solid State Ionics, 1995. 76: p. 321-329.
7. Tong, J., et al., *Investigation of ideal zirconium-doped perovskite-type ceramic membrane materials for oxygen separation*. Journal of Membrane Science, 2002. 203(1-2): p. 175-189.
8. Yang, Y.L., Qiu L. Jacobson, *Manganese doped bismuth vanadate solid electrolytes: oxygen permeation in Bi₂V_{0.8}Mn_{0.2}O_{5.3}*. Journal of Materials Chemistry, 1997. 7: p. 937-941.

REVENDEICATIONS

1. Membrane de conduction d'oxygène comprenant une membrane dense
5 de conduction mixte d'oxyde multimétallique dont l'une des surfaces est revêtue
par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux
nobles.

2. Membrane selon la revendication 1, dans laquelle les particules à base
10 d'oxyde de magnésium et/ou de métaux nobles ont un diamètre compris entre 5
et 3000 nm.

3. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans
laquelle la membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique
15 présente une structure perovskite.

4. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans
laquelle la couche dense de conduction mixte comprend un ou plusieurs oxydes
multimétalliques répondant à la formule générale :



dans laquelle

A et A', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique ou
un métal alcalino-terreux ou d'un métal choisi dans la série des lanthanides ;

25 B et B', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique
et/ou un mélange d'ions métalliques dans lequel le métal est choisi parmi les
métaux de transition ;

$$0 \leq x \leq 1 ;$$

$$0 \leq y \leq 1 ;$$

30 z est un nombre rendant la charge du composé neutre et explicitant la déficience
en oxygène.

5. Membrane selon la revendication 4, dans laquelle A et A', identiques ou
différents, représentent La, Ca, Sr et/ou Ba.

6. Membrane selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, dans laquelle B et B', identiques ou différents sont choisis parmi Cr, Mn, Fe, Co, Ni et/ou Cu.

5 7. Membrane selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans laquelle la couche dense de conduction mixte comprend l'oxyde multimétallique de formule :



dans laquelle x, y, et z sont tels que définis dans la revendication 6.

10

8. Membrane selon la revendication 7 dans laquelle l'oxyde multimétallique comprend le $\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-z}$.

9. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
15 laquelle la membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique a une épaisseur comprise entre 0.5 et 10 mm.

10. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles
20 représentent 0,01 à 0,1 % en poids de la membrane dense.

11. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules sont à base d'oxyde de magnésium.

25 12. Membrane selon la revendication 11, dans laquelle les particules à base d'oxyde de magnésium sont dopées par du vanadium.

13. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les particules sont des particules de métaux nobles ou d'alliages de
30 ceux-ci.

14. Membrane selon la revendication 13, dans laquelle les métaux nobles sont choisis parmi le Pd, le Pt, le Rh, l'Ag, l'Au, le Ru et l'Ir.

15. Procédé de préparation des membranes de conduction d'oxygène telles que définies selon les revendications 1 à 12, comprenant les étapes consistant à :

- 5 a. fournir une membrane dense de conduction mixte telle que définie dans les revendications 1 et 3 à 9 ;
- b. préparer une suspension colloïdale à base d'oxyde de magnésium dans un solvant organique ;
- c. mettre en contact la suspension obtenue avec la membrane dense de conduction mixte ; et
- 10 d. calciner la membrane obtenue.

16. Procédé de préparation des membranes de conduction d'oxygène telles que définies dans les revendications 1 à 10 et 13 à 14, comprenant les étapes consistant à :

- 15 a. fournir une membrane dense d'oxyde multimétallique telle que définie dans les revendications 1 et 3 à 9 ;
- b. déposer les particules de métaux nobles ou d'alliages de ceux-ci par vaporisation laser.

20 17. Membrane de conduction d'oxygène susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 15 et 16.

25 18. Réacteur membranaire comprenant une zone d'oxydation et une zone de réduction séparées par une membrane de conduction d'oxygène telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 14 ou 17.

19. Réacteur membranaire selon la revendication 18, dans lequel la zone d'oxydation est au contact de la surface de la membrane revêtue par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

30

20. Procédé d'oxydation d'un gaz réactant comprenant :

- i) la mise en œuvre d'un réacteur membranaire selon les revendications 18 ou 19 ;

- ii) l'introduction du gaz réactant dans la zone d'oxydation ;
- iii) l'introduction du gaz contenant de l'oxygène dans la zone de réduction ;
- iv) le chauffage de la membrane séparant lesdites zones d'oxydation et de réduction à une température opérationnelle.

5

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le gaz réactant est un hydrocarbure léger qui est oxydé en alcène.

- 10 22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel l'hydrocarbure léger est l'éthane qui est oxydé en éthylène.

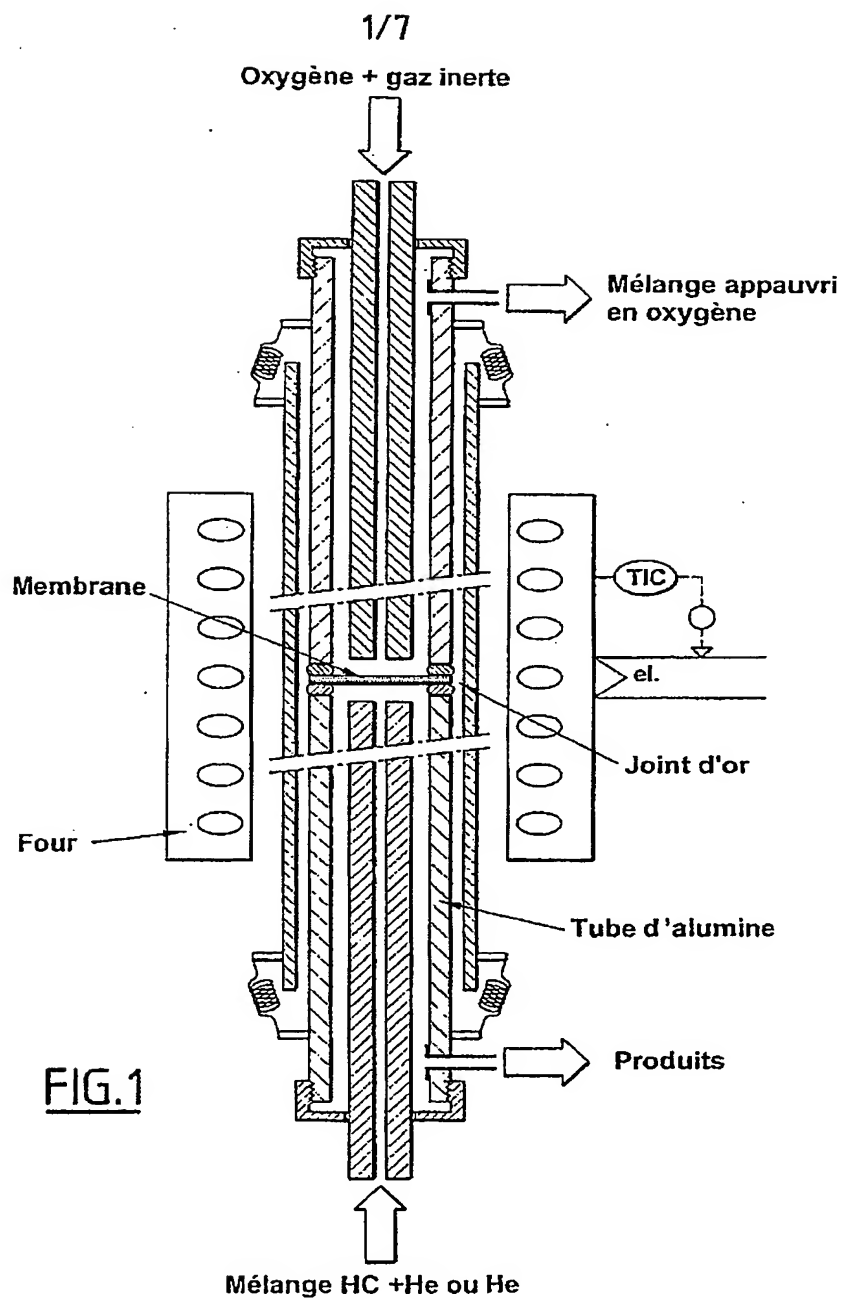
23. Utilisation d'un réacteur membranaire selon les revendications 18 ou 19 pour récupérer de l'oxygène à partir d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène.

15

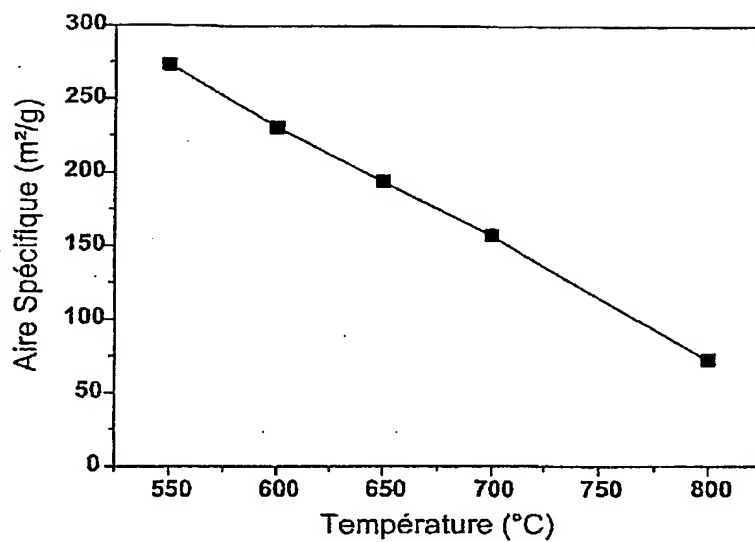
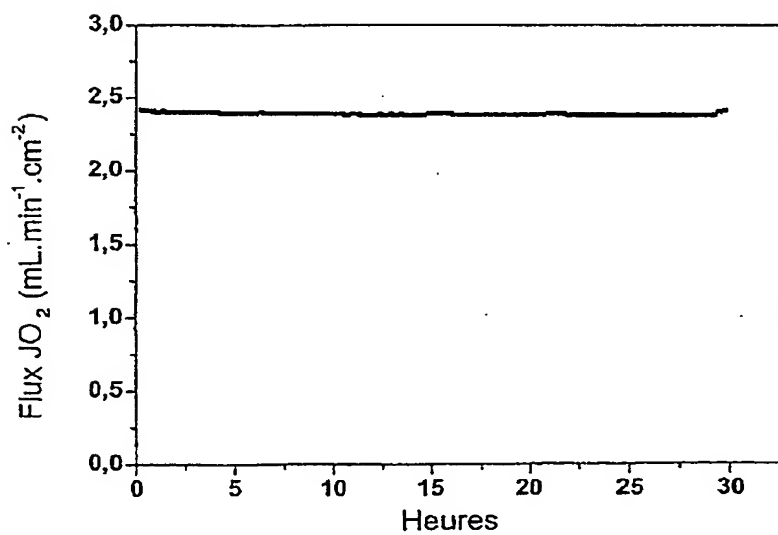
ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

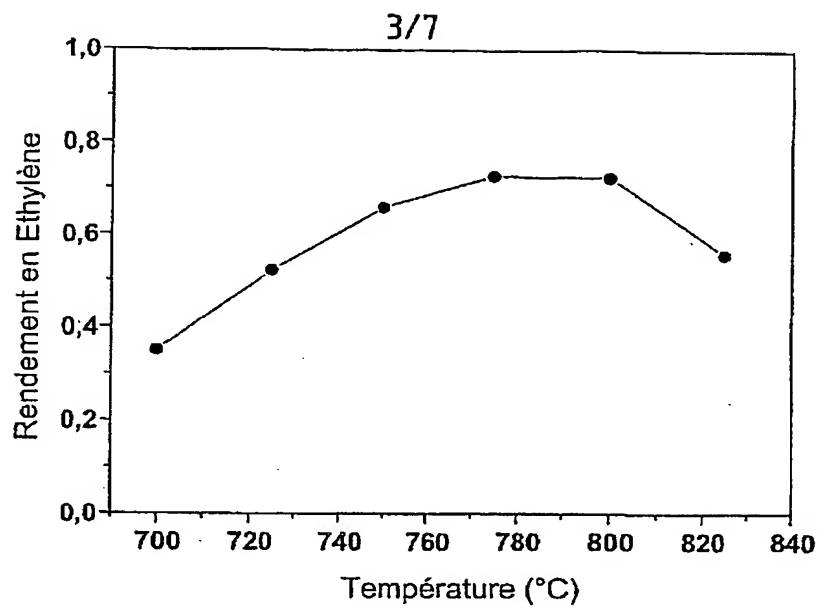
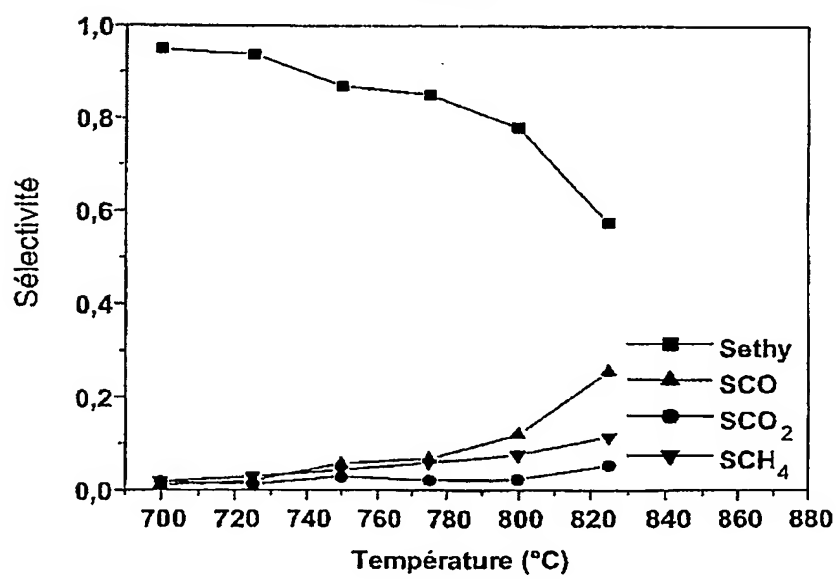
L'invention concerne des membranes de conduction d'oxygène comprenant une membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique dont l'une des surfaces est revêtue par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

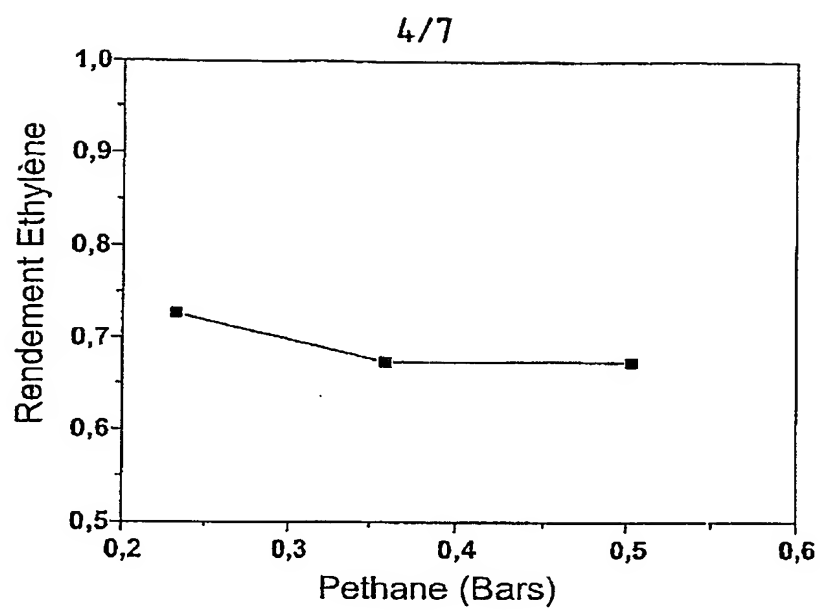
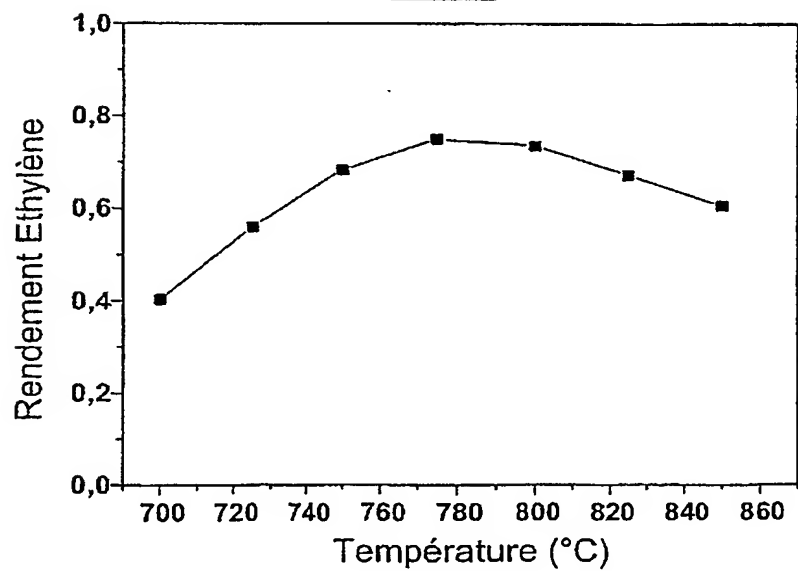
Figure : néant

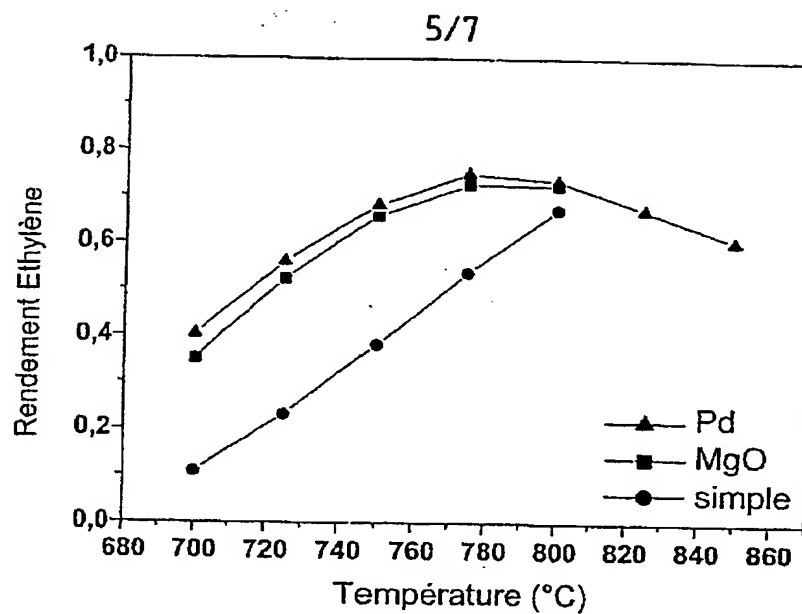
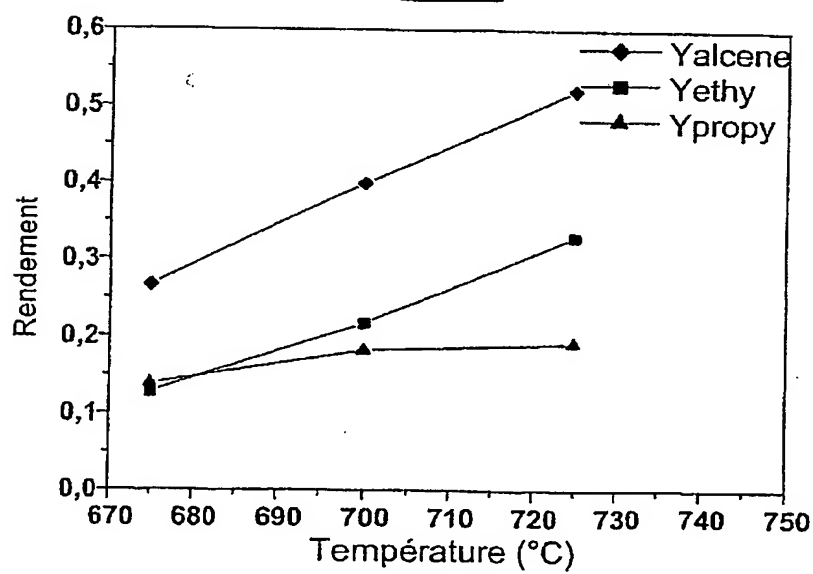


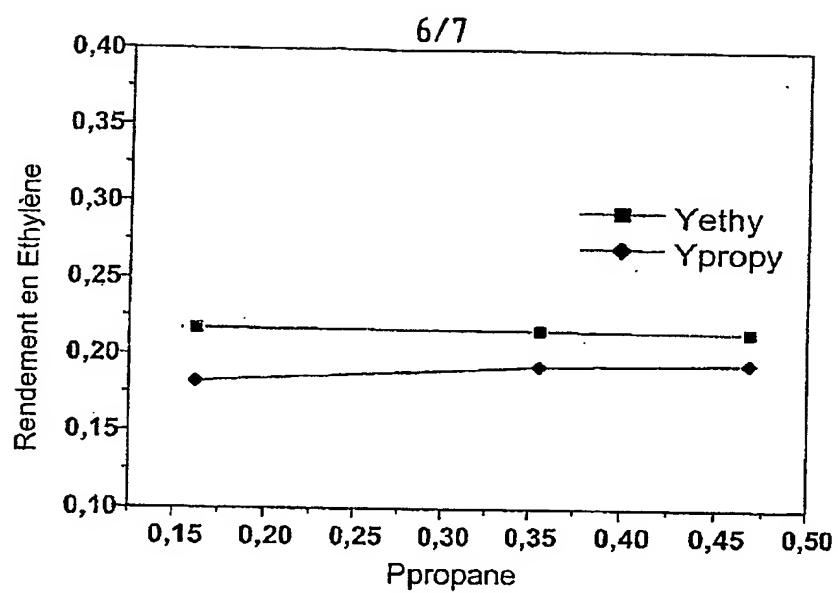
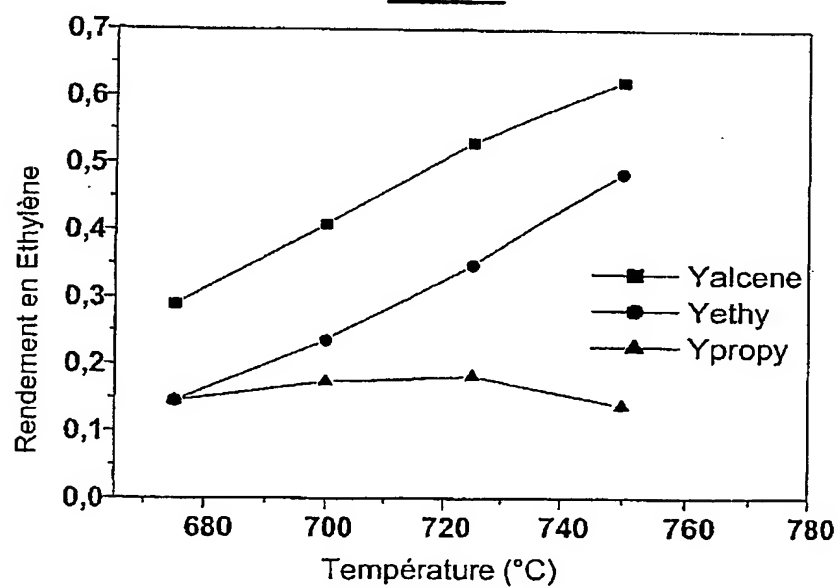
2/7

FIG.2FIG.3

FIG.4FIG.5

FIG.6FIG.7

FIG.8FIG.9

FIG.10FIG.11

7/7

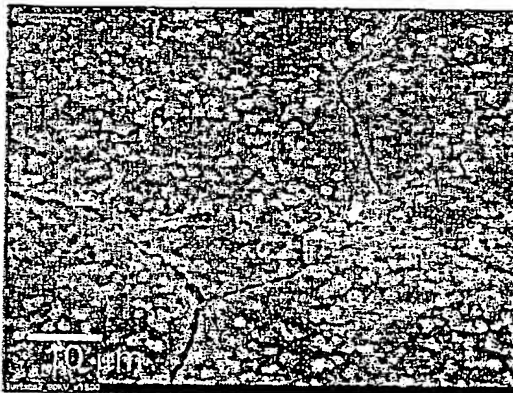


FIG.12

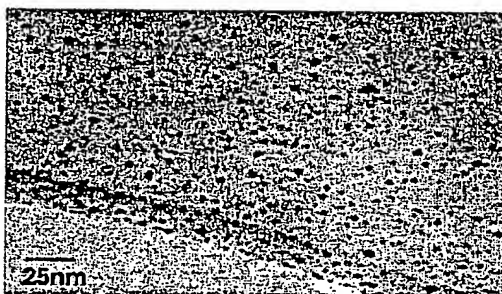


FIG.13

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/02 B01D53/22 B01J23/00 C01B13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 766 330 A (THE STANDARD OIL COMPANY) 2 April 1997 (1997-04-02)	1,3-6, 13,14, 17-23
Y	page 17, line 19 - line 27; claims page 13, line 4 - line 23 -----	15,16
A	DATABASE WPI Week 200344 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-457993 XP002288952 & CN 1 403 196 A (HUANG Z) 19 March 2003 (2003-03-19) abstract -----	1,3,13, 14
A	EP 0 908 227 A (THE STANDARD OIL COMPANY) 14 April 1999 (1999-04-14) claims -----	1,3,13, 14
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 January 2005

Date of mailing of the International search report

27/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 663 231 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 19 July 1995 (1995-07-19) cited in the application claims	1,3,4, 13,14
A	HAIHUI WANG ET AL: CHEM. COMMUN., 2002, page 1468-1469, XP001166951 cited in the application abstract	3-8
A	Z.SHAO ET AL: "investigation of the permeation behavior and stability of a Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.0.203(delta)} oxygen membrane" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 172, no. 1-2, 2000, page 177-188, XP001166952 AMSTERDAM,NL cited in the application abstract	3-8
Y	HIROMICHI SAKAMOTO ET AL.: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, 20 January 2003 (2003-01-20), pages 69-76, XP008041732 cited in the application the whole document	15
Y	J.L. ROUSSET ET AL.: PHYSICAL REVIEW B, vol. 58, no. 4, 15 July 1998 (1998-07-15), pages 2150-2156, XP008041798 cited in the application the whole document	16

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0766330	A	02-04-1997	US 5306411 A	26-04-1994
			EP 0766330 A1	02-04-1997
			AT 152859 T	15-05-1997
			AT 218758 T	15-06-2002
			AU 6838290 A	04-07-1991
			CA 2032994 A1	28-06-1991
			CN 1055205 A ,B	09-10-1991
			CN 1221812 A ,B	07-07-1999
			CN 1221811 A ,B	07-07-1999
			CN 1227976 A ,B	08-09-1999
			CN 1227977 A	08-09-1999
			CN 1224080 A ,B	28-07-1999
			CN 1224081 A ,B	28-07-1999
			DE 69030651 D1	12-06-1997
			DE 69030651 T2	21-08-1997
			DE 69033969 D1	11-07-2002
			DE 69033969 T2	02-01-2003
			DK 766330 T3	07-10-2002
			EP 0438902 A2	31-07-1991
			ES 2100877 T3	01-07-1997
			ES 2177706 T3	16-12-2002
			JP 3129451 B2	29-01-2001
			JP 6056428 A	01-03-1994
			NO 905556 A	28-06-1991
			NZ 233786 A	26-10-1993
			NZ 236632 A	26-07-1994
			US 2003155254 A1	21-08-2003
			US 6287432 B1	11-09-2001
			US 5591315 A	07-01-1997
			US 5714091 A	03-02-1998
			US 6488739 B1	03-12-2002
			US 5723035 A	03-03-1998
			US 6544404 B1	08-04-2003
			US 5744015 A	28-04-1998
			US 6019885 A	01-02-2000
			US 6332968 B1	25-12-2001
			US 5693212 A	02-12-1997
			ZA 9010408 A	30-10-1991
			AT 137421 T	15-05-1996
			AU 5596290 A	29-11-1990
			CA 2017243 A1	25-11-1990
			CN 1048169 A ,B	02-01-1991
			DE 69026752 D1	05-06-1996
			EP 0399833 A1	28-11-1990
			EP 0673675 A2	27-09-1995
			JP 3101833 A	26-04-1991
			JP 3212304 B2	25-09-2001
			NO 902254 A	26-11-1990
CN 1403196	A	19-03-2003	NONE	
EP 0908227	A	14-04-1999	US 5723035 A	03-03-1998
			EP 0908227 A1	14-04-1999
			AU 706663 B2	17-06-1999
			AU 3045295 A	04-04-1996
			BR 9504113 A	01-04-1997
			CA 2158607 A1	24-03-1996
			CN 1127235 A	24-07-1996

BEST AVAILABLE COPY

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0908227	A		DE 69515586 D1	20-04-2000
			DE 69515586 T2	26-04-2001
			EP 0705790 A1	10-04-1996
			ES 2145224 T3	01-07-2000
			JP 8173776 A	09-07-1996
			PL 310614 A1	01-04-1996
			US 5714091 A	03-02-1998
			US 6488739 B1	03-12-2002
			US 6544404 B1	08-04-2003
			US 5788748 A	04-08-1998
			US 5648304 A	15-07-1997
			US 5702999 A	30-12-1997
		EP 0663231	A	19-07-1995
	CA 2139603 A1			13-07-1995
	DE 69508972 D1			20-05-1999
	DE 69508972 T2			12-08-1999
	EP 0663231 A2			19-07-1995

BEST AVAILABLE COPY